TOTAL

LE PROCESS

LA DESACIDIFICATION

SUPPORT DE FORMATION
Cours EXP-PR-PR140
Révision 0.1

LE PROCESS

LA DESACIDIFICATION

SOMMAIRE

1. OBJECTIFS 4
2. LE BUT DE LA DESACIDIFICATION 5
2.1. INTRODUCTION 5
2.2. LA COMPOSITION DU GAZ 7
2.2.1. Le gaz brut 7
2.2.2. Le gaz commercial 8
2.3. EXERCICES 9
3. LE FONCTIONNEMENT DE LA DESACIDIFICATION 10
3.1. LES IMPURETES A ELIMINER 10
3.2. L'ABSORPTION ET LA REGENERATION 13
3.2.1. Introduction 13
3.2.2. Désacidification à l'amine 13
3.2.2.1. L'absorption 15
3.2.2.2. La régénération 16
3.2.3. Désacidification avec système à membrane (perméation) 17
3.2.4. La désacidification au carbonate de potassium chaud 17
3.3. LA DESACIDIFICATION A L'AMINE 18
3.3.1. Contacteur d'amine (colonne d'absorption) 18
3.3.2. Ballon de flash 20
3.3.3. Régénération d'amine 20
3.3.4. Rebouilleurs 22
3.3.5. Condenseur de tête et ballon de reflux 23
3.3.6. Les échangeurs 23
3.3.7. Pompes de recirculation d'amine et réfrigérant 24
3.3.8. Filtres d'amine 24
3.3.9. Reclaimer amine 24
3.3.10. Appoint d'amine 25
3.3.11. Appoint d'eau 25
4. LES DIFFERENTS EQUIPEMENTS 26
4.1. LES INTERNES D'UNE COLONNE D'ABSORPTION 26
4.2. LES FONCTIONS DES DIFFERENTS EQUIPEMENTS 27
4.2.1. Filtre gaz brut entrée unité 27
4.2.2. Colonne contacteur amine (colonne absorption) 27
4.2.3. Dispositif d'arrêt d'entraînement liquide 28
4.2.4. Ballon de flash amine riche 28
4.2.5. Filtre d'amine 28
4.2.6. Filtre mécanique 29
4.2.7. Filtre charbon (avec charbon actif) 29
4.2.8. Colonne de régénération 29
4.2.9. Le condenseur de reflux et le ballon de reflux 29

4.2.10. Rebouilleurs 30
4.2.11. Régénérateur (reclaimer) d'amine Procédé à la MEA 30
4.2.12. Pompe de recirculation d'amine pauvre 30
4.2.13. Aéroréfrigerant d'amine pauvre 30
4.3. LES PLATEAUX D'ABSORPTION 31
4.3.1. Plateaux à calottes ou à cloches 31
4.3.2. Plateaux à clapets rectangulaires 31
4.3.3. Plateaux KITTEL 32
4.3.4. Plateaux Step-tray 32
4.3.5. Plateaux à clapets circulaires 33
4.3.5.1. Modèle V1 33
4.3.5.2. Modèle A1-BALLAST 33
4.3.6. Plateaux à garnissages Sulzer 33
4.4. LES EQUIPEMENTS DE SECURITE 34
4.5. LES ANALYSEURS 34
5. REPRESENTATION ET DONNEES 35
5.1. REPRESENTATION SUR PFD 35
6. LA DESACIDIFICATION ET LE PROCESS 37
6.1. LOCALISATION ET CRITICITE 37
7. PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT 38
7.1. NORMAL OPERATING 38
7.1.1. Importance des paramètres d'une unité de désacidification 38
7.2. SECU OPERATING 40
7.2.1. Alarmes et sécurités 40
7.2.2. Les barrières de sécurité 40
8. CONDUITE DE LA DESACIDIFICATION 42
8.1. DEMARRAGE DE L'UNITE 42
8.2. MISE A DISPOSITION 43
8.3. LA CORROSION 45
8.3.1. L'origine de la corrosion dans les unités de désacidification 45
8.3.2. Points sensibles à la corrosion 45
8.3.3. Moyens pour combattre la corrosion 46
9. TROUBLESHOOTING 47
9.1. SI, POURQUOI ? ALORS ! 47
9.1.1. ENGORGEMENT COLONNE D'ABSORPTION 47
9.1.2. CONCENTRATION DE LA SOLUTION D'AMINE 47
10. GLOSSAIRE 48
11. SOMMAIRE DES FIGURES 49
12. SOMMAIRE DES TABLES 50

1. OBJECTIFS

2. LE BUT DE LA DESACIDIFICATION

2.1. INTRODUCTION

Le but de la désacidification d'un gaz brut est d'extraire tout ou partie des gaz acides (CO_2 et /ou H_2S) qu'il contient pour satisfaire des spécifications, qu'elles soient d'ordre commercial ou de procédé.

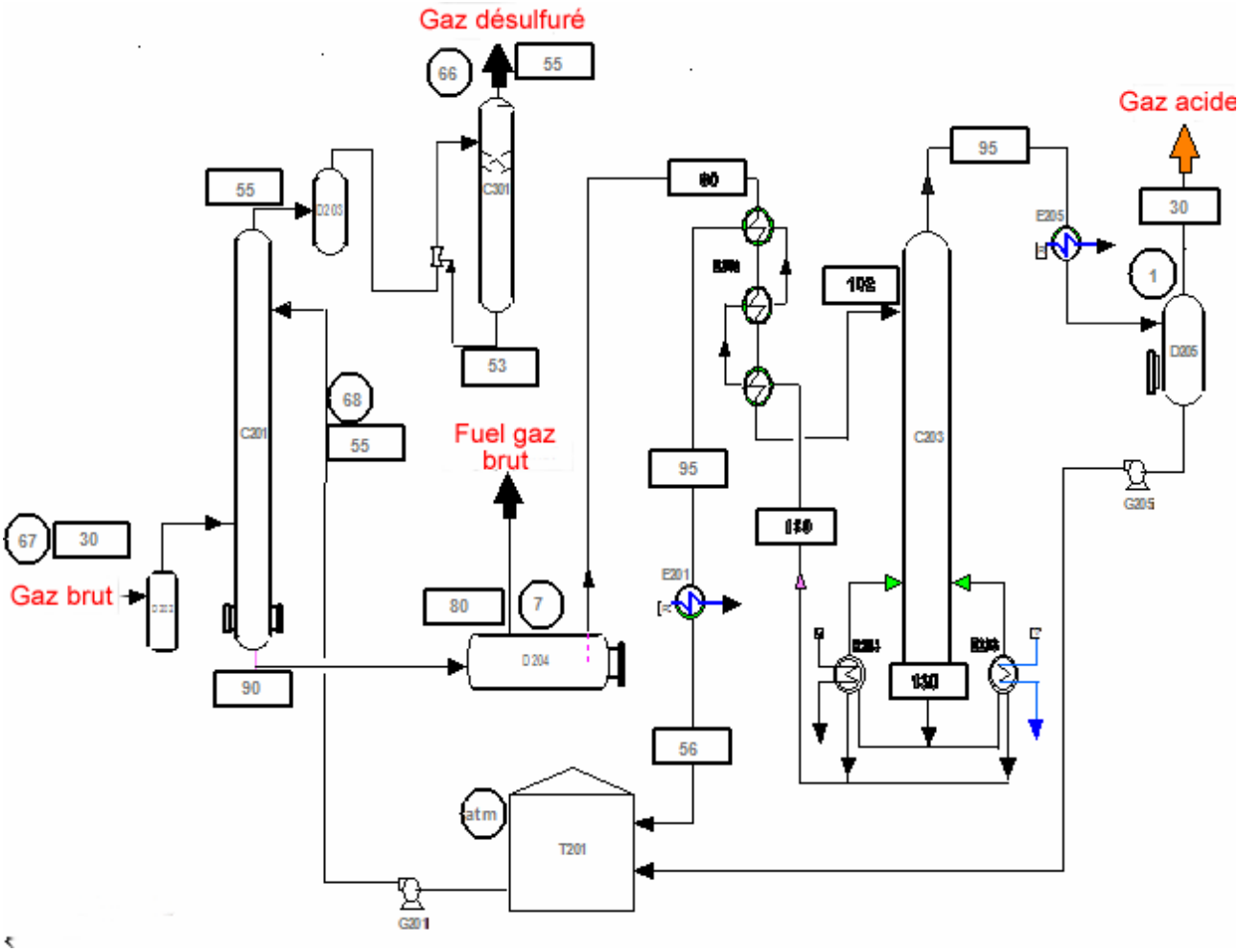


Figure 1: Schéma d'une unité de désacidification classique

Gaz brut	Gaz naturel avec de l'H_2S et/ou du CO_2
Gaz désulfuré	Gaz naturel dont l'H_2S et le CO_2 ont été retiré
Gaz acide	Tout gaz qui mélangé à de l'eau forme un acide
Désacidification	Procédé dans lequel on retire le gaz acide du gaz brut
Amines	(ou alkanolamines), produit utilisé en absorption chimique des gaz acides
Absorption (physique et/ou chimique)	L'absorption par opposition à adsorption consiste à joindre la molécule absorbée à une autre ce qui entraîne la disparition de cette dernière par transformation ou modification chimique. Alors que dans l'adsorption, la molécule adsorbée n'est pas dégradée et demeure dans sa forme originelle, mais n'est plus en suspension dans le solvant
Adsorption	L'adsorption, à ne pas confondre avec l'absorption, est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses.

Table 1: Quelques termes utilisés dans la désacidification

2.2. LA COMPOSITION DU GAZ

2.2.1. Le gaz brut

Le gaz naturel contient principalement :

- Méthane C_1
- Éthane C_2
- Propane C_3
- Butanes C_4

} Hydrocarbures purs (composés légers)

- Pentanes C_5 — Hydrocarbures purs (composés lourds)
- C_{n+} (n>5) — Coupes pétrolières

Le gaz naturel contient aussi des contaminants, parmi lesquels :

- Hydrogène sulfuré (H_2S)
- Dioxyde de carbone (CO_2)
- Oxysulfure de carbone (COS)
- Disulfure de carbone (CS_2)

Le gaz brut contient aussi des impuretés : les mercaptans (composés souffrés)

Figure 2: Unité de désacidification

Le gaz carbonique ou CO_2

- est présent dans tous les gisements, mais en concentration très variable
- est corrosif en présence d'eau
- diminue le pouvoir calorifique du gaz naturel. Il cristallise facilement dans les basses températures

L'hydrogène sulfuré (H_2S)

- est extrêmement toxique et corrosif
- certain gisement (Lacq en France) atteignent une teneur de 15 % volume

L'oxysulfure de carbone (COS) et le disulfure de carbone (CS_2) :

- leur présence est liée à une forte présence H_2S dans un effluent gaz

Les impuretés dans le gaz brut doivent être enlevés pour atteindre les spécifications du gaz commercial ou d'injection (voir chapitre spécification du gaz commercial)

De plus la présence de gaz acide provoque des problèmes de corrosion principalement en présence d'eau libre. .

2.2.2. Le gaz commercial

- **H_2S**

  La teneur en H_2S est en général de 1.5 à 4 ppm vol. maximum

  Sa forte toxicité impose des traitements spécifiques permettant de diminuer sa teneur en fonction des spécifications de transport ou commerciales.

  Risques de toxicité et d'inflammation lors de la mise à l'atmosphère permanente ou accidentelle

- **Soufre total et autres contaminants**

  Teneurs maximales en composés soufrés : de 50 à 150 mg/Sm3 maximum

Sont aussi considérés comme des impuretés, les composés soufrés qui sont les plus gênant mais aussi l'oxygène, l'azote et même des atomes métalliques tels que le nickel et le vanadium.

- **CO_2**

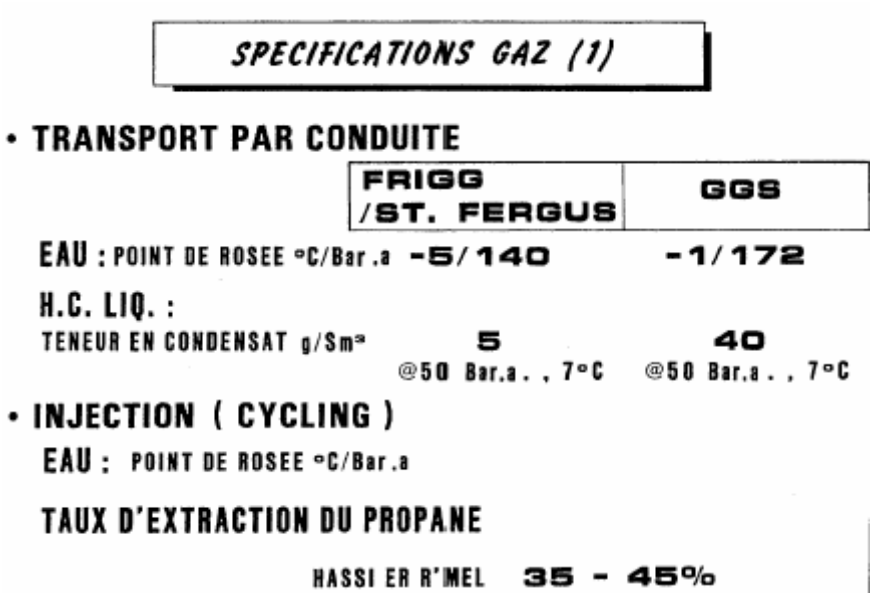
  La teneur en CO_2 est de 2 à 3 % molaire maximum

  Le CO_2 diminue le pouvoir calorifique du gaz naturel car il ne fournit pas de chaleur de combustion.
  Il est donc extrait en même temps que l'H_2S dans différents procédés.

  Il doit être éliminé quand le gaz doit être refroidi dans certains domaines de température (cristallisation bouchages).

Nota : **L'oxygène** n'est pas un contaminant naturel du gaz produit mais il apparaît souvent dans les analyses. Son apparition est due aux entrées d'air dans les installations à basse pression. Il peut être corrosif dans certaines proportions, et former aussi un mélange explosif avec le gaz.

Ci-dessous exemple de spécifications de gaz commercial (butane et propane)



SPECIFICATIONS GAZ (1)

• TRANSPORT PAR CONDUITE

	FRIGG /ST. FERGUS	GGS
EAU : POINT DE ROSEE °C/Bar.a	-5/140	-1/172
H.C. LIQ. :		
TENEUR EN CONDENSAT g/Sm³	5 @50 Bar.a., 7°C	40 @50 Bar.a., 7°C

• INJECTION (CYCLING)

EAU : POINT DE ROSEE °C/Bar.a

TAUX D'EXTRACTION DU PROPANE

HASSI ER R'MEL 35 - 45%

Figure 3: Exemple de spécifications de gaz commercial

2.3. EXERCICES

3. LE FONCTIONNEMENT DE LA DESACIDIFICATION

3.1. LES IMPURETES A ELIMINER

On distingue habituellement les quatre cas principaux suivants :

- élimination du CO_2,
- élimination de l'H_2S,
- élimination de $H_2S + CO_2$,
- élimination sélective de l'H_2S (désulfuration sélective).

Nous pouvons faire une première sélection des procédés en fonction de la pression partielle de gaz acide dans le gaz brut et de la spécification du gaz traité.

La pression partielle d'un constituant d'un mélange gazeux est égale à la pression qu'il aurait s'il remplissait seul le volume occupé

Il existe différents procédés de désacidification en fonction de la présence de différentes impuretés par exemple :

- COS et CS_2, donnent avec la MEA des composés non régénérables entraînant des pertes de solvant, ce qui rend préférable dans ce cas le choix d'une amine secondaire comme la DEA. COS et CS_2, sont plus facilement éliminés par des solvants physiques (Sulfinol, Selexol).
- Seuls quelques procédés sont économiquement sélectifs envers H_2S au détriment du CO_2. Pour des pressions partielles faibles ou moyennes, l'utilisation d'une amine comme la MDEA est le meilleur choix. Pour des pressions plus élevées, le choix pourra se porter vers des solvants physiques comme le Selexol
- Certains procédés deviennent moins économiquement intéressants (investissements, consommation d'énergie) pour des débits importants de gaz à traiter, comme les tamis moléculaires.

		COS	CS_2	RSH	HCN	HC Lourds	H_20	Reclaimer
Amine	MEA	M	M	F	C	NON	NON	OUI
	DGA	C/M	C/M	M		F	NON	OUI
	DEA	M		F	C	NON	NON	NON
	SNEA-DEA	M (*)	M	M/F	C	NON	NON	NON
	DIPA	F		F	C	NON	NON	NON
	MDEA	NON		NON	C	NON	NON	NON
Carbonate	CATACARB	C/M	C/M	NON		NON	NON	NON
	BENFIELD	C/M	C/M	F	F	NON	NON	NON
	GIAMMARCO-V	M	M	F	C	NON	NON	NON
	ALKACID	M	M	M	C	NON	NON	NON

Table 2: Absorption des impuretés du gaz à traiter - solvants chimiques

	COS	CS_2	RSH	HCN	HC Lourds	H_20	Reclaimer
SELEXOL	C/M	C	C	C	C/M	C	NON
PURISOL	C	C	C		C/M	C	NON
RECTISOL	C	C	C	C	C/M	C	
SULFINOL	C		C/M	C	M/F	NON	OUI

Table 3: Absorption des impuretés du gaz à traiter - solvants physiques

	COS	CS_2	RSH	HCN	HC Lourds	H_20	Reclaimer
STRETFORD	NON	NON	F	C	(**)	NON	

Table 4: Absorption des impuretés du gaz à traiter - conversions directe

	COS	CS_2	RSH	HCN	HC Lourds	H_20	Reclaimer
Tamis moléculaires	C	C	C	C		C	
Iron sponge	C	C	C	C			

Table 5: Absorption des impuretés du gaz à traiter - lit solide

C : Élimination presque complète
M : Élimination environ 50%
F : Élimination faible

(*) : Peut aller jusqu'à 70-80%
(**) : Le soufre produit est pollué

3.2. L'ABSORPTION ET LA REGENERATION

3.2.1. Introduction

Il existe un grand nombre de procédés disponibles industriellement, chacun ayant un domaine d'application spécifique.

Certains procédés deviennent moins économiquement intéressants (investissements, consommation d'énergie) pour des débits importants de gaz à traiter, comme ceux utilisant les tamis moléculaires.

En général, il est courant que plusieurs procédés puissent convenir à une application donnée :

- chimique
- physique
- chimique et physique
- adsorption physique
- fractionnement cryogénique (CO_2 seulement)
- membranes
- conversion directe de l'H_2S dans le sulfure

3.2.2. Désacidification à l'amine

La désacidification à l'amine (DEA, MEA MDEA) est la plus utilisée dans le groupe Total.

Les amines les plus utilisées sont :

- MDEA (Monoéthanolamine)
- DEA (Diéthanolamine)
- TEA / MDEA (Méthyldiéthanolamine)
- DIPA (Disopropanolamine)
- DGA (Di-glycol-amine)

Le process de désacidification du gaz brut dépend des principes suivants :

- À une basse température et une haute pression, l'amine réagit avec l'H_2S et le CO_2 et absorbera facilement ces gaz
- À une haute température et une basse pression, H2S et le CO2 seront facilement séparés de l'amine

L'unité de traitement à l'amine peut être divisée en deux parties :

- partie absorption
- partie régénération

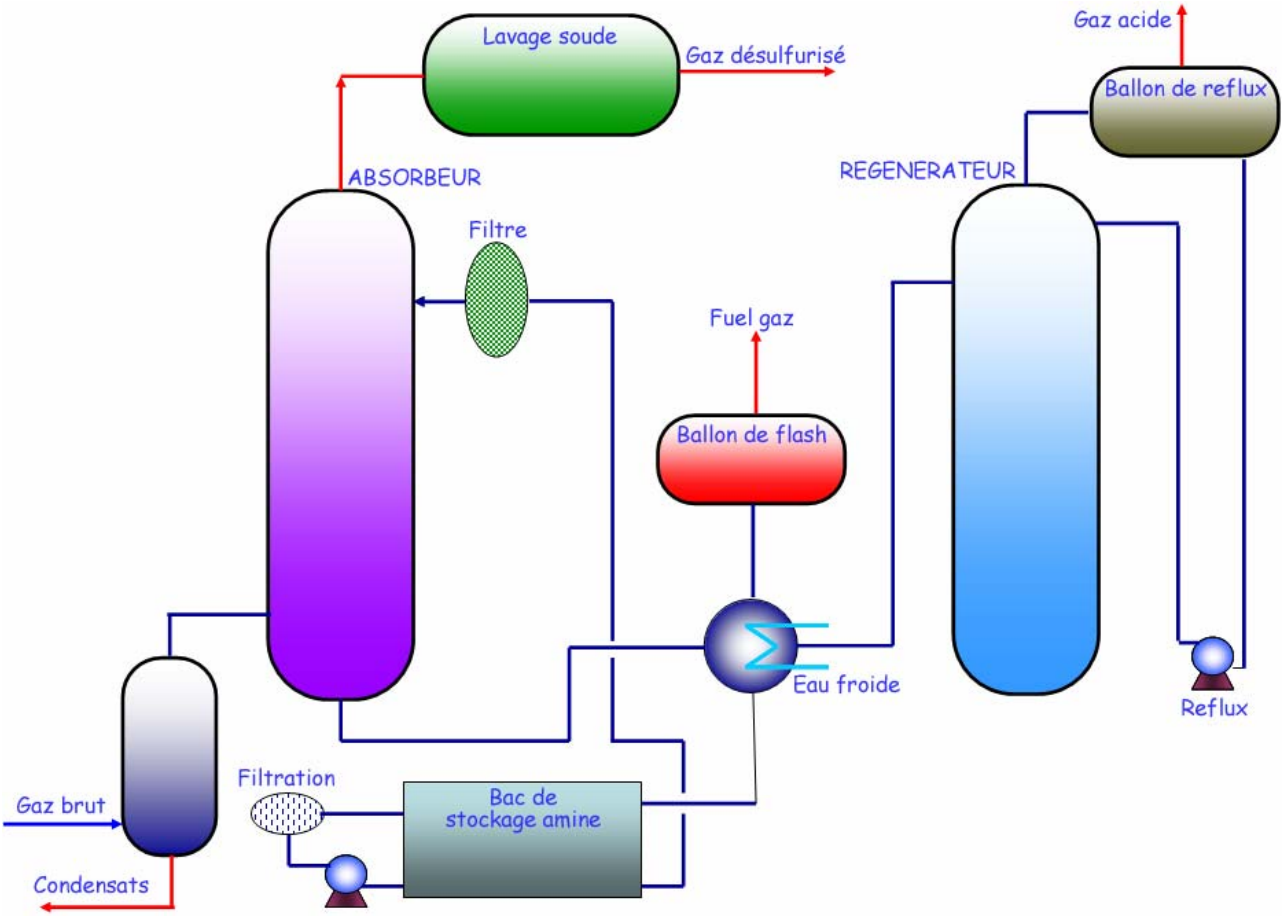


Figure 4: Schéma de principe de la désacidification à l'amine

3.2.2.1. L'absorption

Pour enlever le gaz acide du gaz brut, celui-ci doit être au contact avec une solution d'amine. Une solution d'amine est une solution alcaline qui attire et absorbe les gaz acides comme l'H_2S et le CO_2.

Il y a une réaction chimique entre la solution d'amine (base faible) et le gaz acide (acide faible). Ceci est appelé <procédé d'absorption>.

Ce procédé prend place dans une colonne appelée « contacteur » (ou absorbeur). Le gaz brut entre en contact avec la solution d'amine le gaz acide est absorbé mais les hydrocarbones restent dans le gaz

Quand le gaz désulfuré sort en tête de colonne il contient moins de 16 ppm (partie par million) H_2S et moins de 50 ppm de CO_2. Mais ces concentrations dépendent surtout du type d'amine utilisé.

L'amine qui sort en fond de colonne a absorbé du gaz acide (HS_2 et CO_2) elle est appelée « amine riche ». L'amine riche doit être régénérée pour pouvoir de nouveau être utilisée.

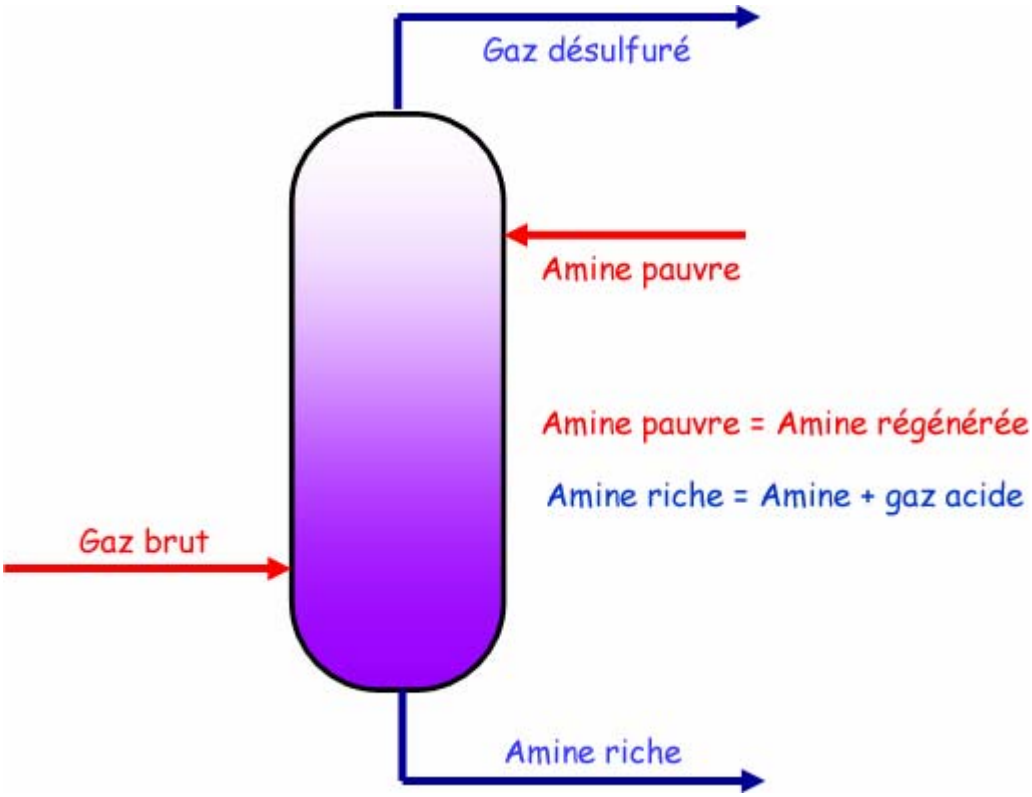


Figure 5: Colonne d'absorption « contacteur »

3.2.2.2. La régénération

Enlever le gaz acide de l'amine riche est appelé « régénération ». L'opération se fait dans une colonne appelée « régénérateur d'amine ». L'amine régénérée est appelée « amine pauvre »

On utilise généralement de la vapeur basse pression (4-5 bars) pour la régénération de la solution riche dans la plupart des procédés, et en particulier, ceux utilisant des solutions d'amine.

Quand l'utilisation de vapeur est impossible, la régénération peut se faire par four à chauffage direst ou par fluide caloporteur (« hot oil »).

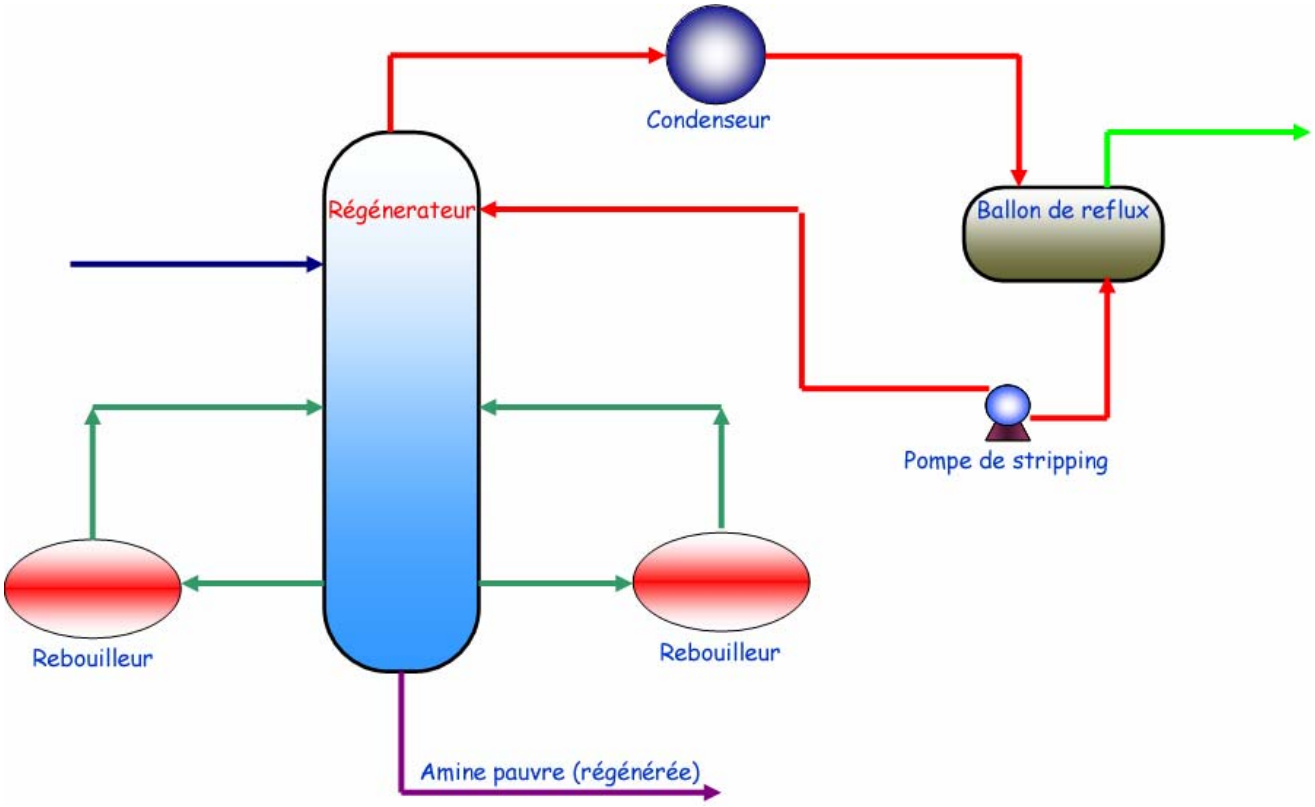


Figure 6: Colonne de régénération

3.2.3. Désacidification avec système à membrane (perméation)

Utilisé surtout pour l'extraction de CO2 seul de gaz bruts peu chargés en H2S.

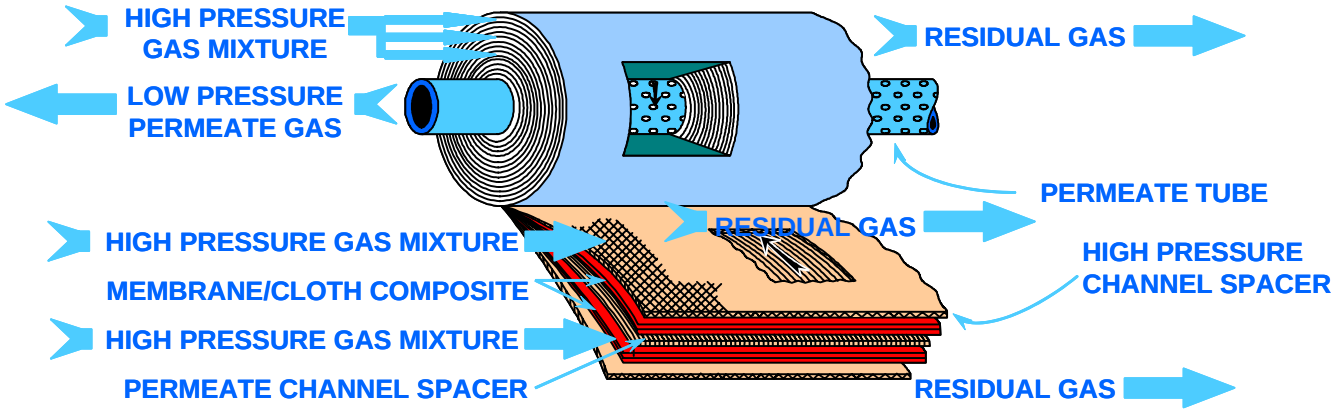


Figure 7: Système à membrane

La désacidification avec un système à membrane ne sera pas développé dans ce cours.

3.2.4. La désacidification au carbonate de potassium chaud

Une autre méthode d'absorption qui est utilisée pour enlever le gaz acide est la méthode avec du carbonate de potassium chaud.

Le process au carbonate de potassium chaud ne retire pas tout le gaz acide il doit être associé à une unité à l'amine.

3.3. LA DESACIDIFICATION A L'AMINE

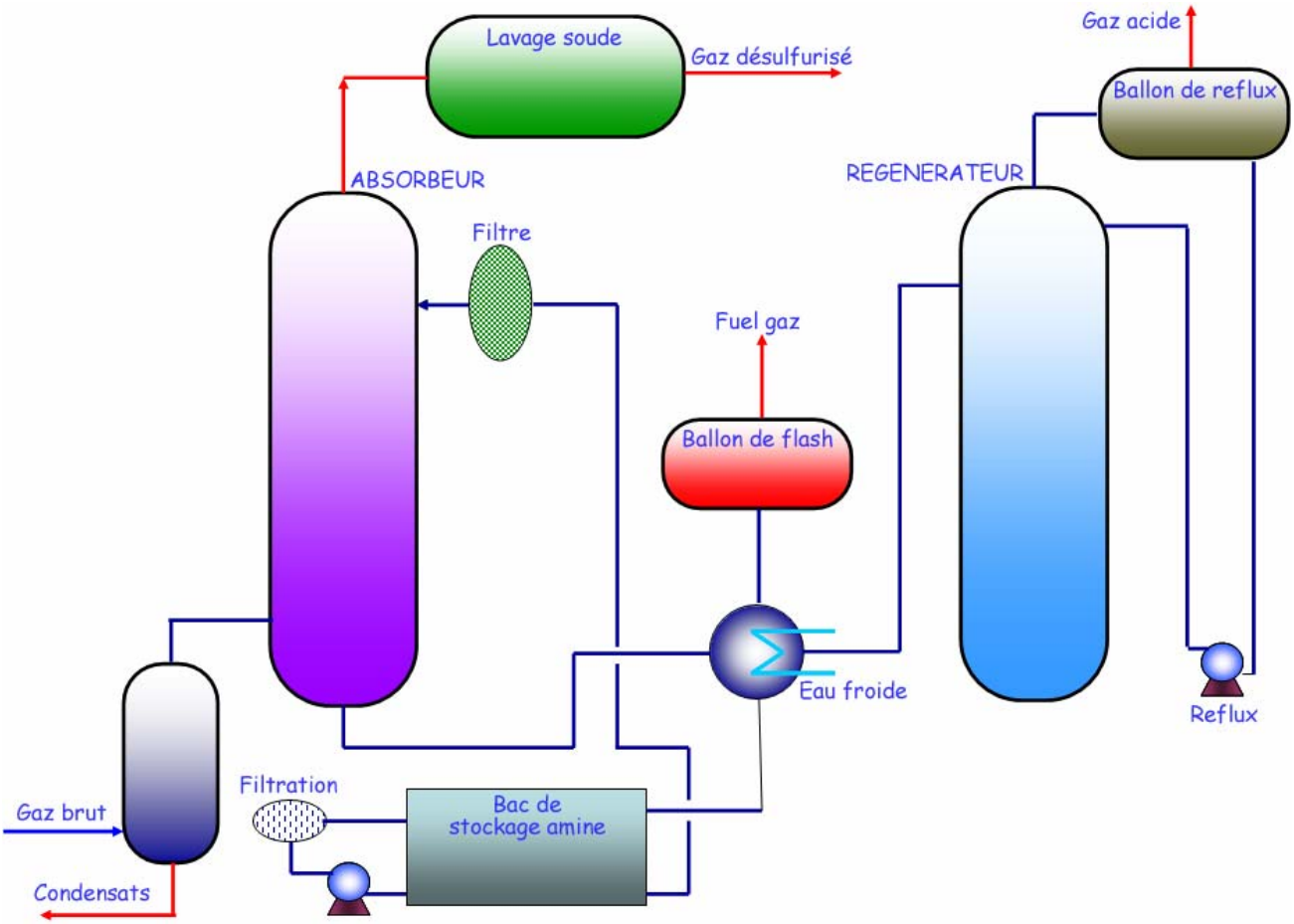


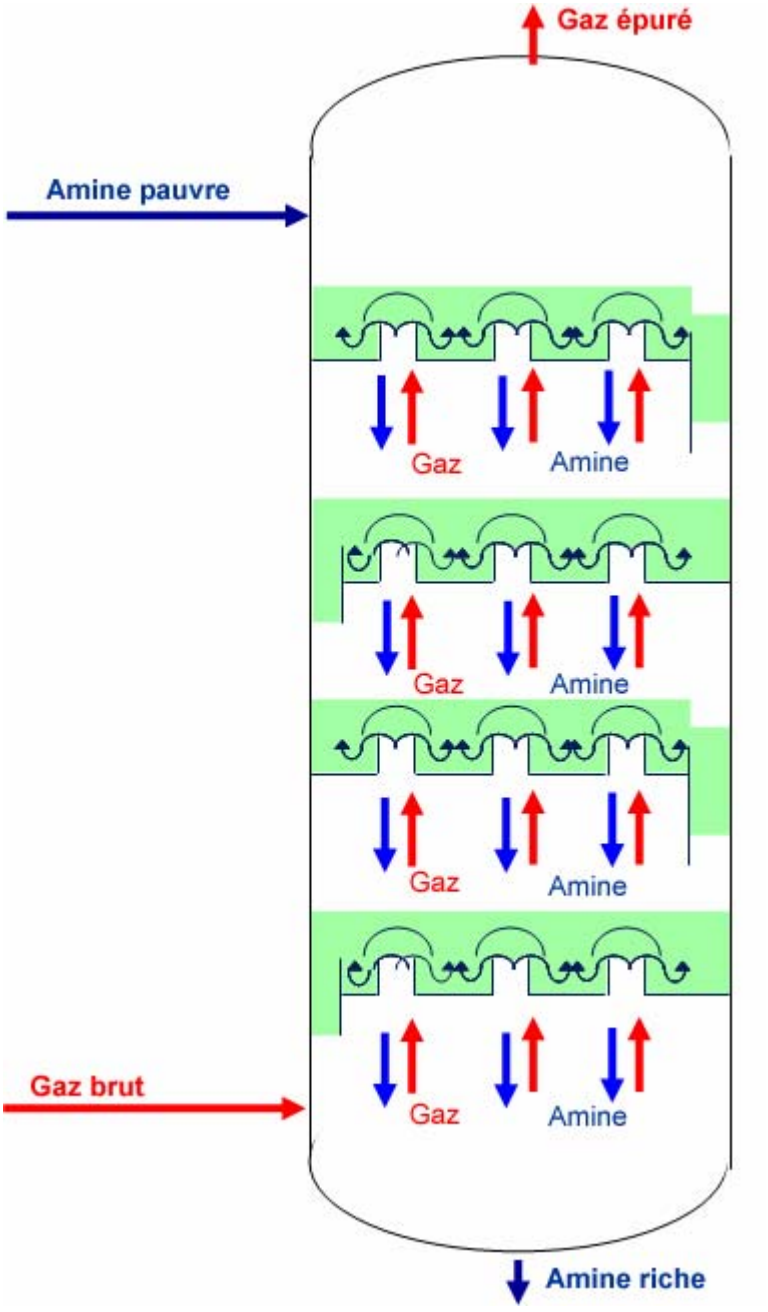
Figure 8: Schéma de principe d'une unité de désacidification FD

3.3.1. Contacteur d'amine (colonne d'absorption)

Le but de contacteur d'amine est de désacidifier le gaz brut en utilisant une solution d'amine. Le gaz acide est absorbé quand il y a contact avec la solution d'amine.

Le gaz brut passe d'abord dans des filtres qui retiennent les gouttelettes d'hydrocarbure et des petites particules solides, qui peuvent causer des moussages (bulles) si ils ne sont pas retirés.

La solution d'amine pauvre entre par le haut de la colonne. Dans la colonne elle descend et rempli le plateau avant de descendre sur les plateaux suivant tout en se chargeant de gaz acide.



En s'écoulant sur les plateaux l'amine s'enrichie avec le gaz acide H_2S +CO_2

En remontant au travers de l'amine le gaz brut s'appauvrit en gaz acide

Comme la solution d'amine descend la colonne et le gaz remonte cette colonne, chaque fluide doit passer entre les trous de chaque plateau.

Ces fluides en opposition sont appelés fluides à contre courant.

Le contre courant permet le contact entre chaque fluide et permet l'absorption du gaz acide par la solution d'amine.

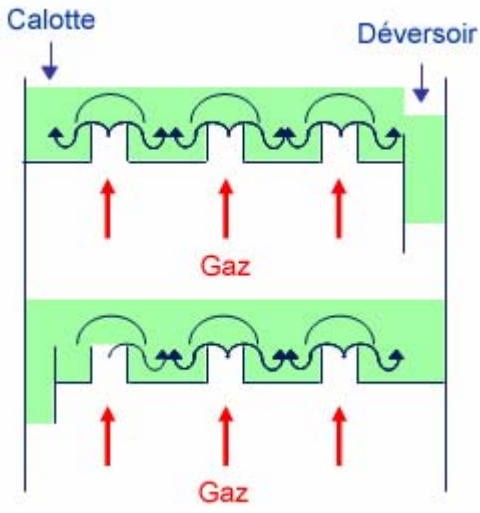
Figure 9: Colonne d'absorption

Le gaz brut au contact de l'amine se libère du gaz acide H_2S et CO_2 et l'amine se charge en gaz acide

La haute pression et la basse température dans la colonne assurent que l'H_2S et le CO_2 soit absorbé par l'amine.

La circulation d'amine descend chaque plateau, elle absorbe de plus en plus d'H_2S et de CO_2.

Figure 10: Principe de fonctionnement du contacteur d'amine



Quand l'amine arrive en fond de colonne elle est pratiquement saturée en H_2S et CO_2 lesquels ont été absorbé dans le gaz brut.

Cette amine saturée est appelée amine riche. Elle doit être régénérée avant d'être utilisé à nouveau.

Quand le gaz atteint le haut de la colonne d'absorption pratiquement tout le gaz acide a été retiré. Le gaz en tête de colonne est composé principalement d'hydrocarbone.

Le gaz hydrocarbone qui contient peu ou pas de H_2S et CO_2 est appelé gaz épuré. Le gaz épuré sortit du haut de la colonne continu vers le process pour du gaz commercial ou du gaz réinjecté « surtout pour le offshore ».

La réaction chimique quand la solution d'amine absorbe l'H_2S et le CO_2 est une réaction « exothermique » Ce qui veut dire produit de la chaleur. Donc la température de l'amine riche dans le fond de la colonne est supérieure à la température de l'amine pauvre qui entre en tête de colonne. La réaction exothermique dans la colonne d'absorption augmente donc la température de la solution d'amine.

3.3.2. Ballon de flash

En passant à travers l'absorbeur, l'amine absorbe quelques hydrocarbures avec L'H_2S et le CO_2. Les hydrocarbures se dissolvent facilement dans l'amine riche, et peuvent donc être facilement séparés.

Le rôle du ballon de flash est de séparé ces hydrocarbures de l'amine riche. Dès que le flot d'amine riche arrive dans le ballon de flash, sa pression et sa vitesse baisse.

Les gaz hydrocarbures sortent par le haut du ballon de flash. L'amine riche sort par le fond du ballon de flash vers la colonne de régénération, ou l'H_2S et le CO_2 seront retirés.

3.3.3. Régénération d'amine

La fonction de la régénération d'amine est la suivante :

- séparer l'H_2S et le CO_2 de l'amine riche
- renvoyer de l'amine régénérée vers la colonne d'absorption via le bac de stockage

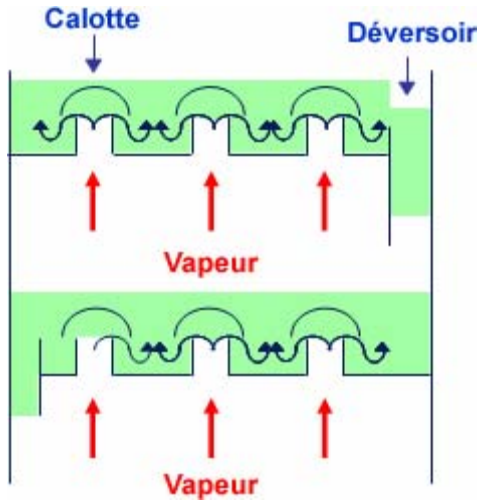
La colonne de régénération retransforme l'amine riche en amine pauvre en séparant l'H_2S et le CO_2 de la solution d'amine. Ceci s'appelle « la régénération ».

Dans la colonne de régénération la pression est moins élevée que dans la colonne d'absorption de même que la température est plus élevée. L'amine riche est régénérée à basse pression et haute température ce qui favorise la séparation.

La solution d'amine riche rentre dans la colonne de régénération dans la partie haute de la colonne.

Elle est réchauffée par les vapeurs qui cheminent au travers de la colonne.

Comme la température augmente l'amine riche libère de plus en plus de gaz acide (H_2S et CO_2). Ce gaz acide sort par le haut de la colonne.



Les vapeurs de DEA qui passe au travers de l'amine riche à contre courant se charge en gaz acide (H_2S et CO_2) et l'amine se libère du gaz acide

Figure 11: Principe de la régénération d'amine

3.3.4. Rebouilleurs

Rappel : de la chaleur apparaît quand l'amine absorbe l'H_2S et le CO_2 dans la colonne d'absorption (réaction exothermique).

Dans la colonne de régénération la réaction est complètement à l'opposé (réaction endothermique).

Le gaz acide et la solution d'amine se séparent facilement quand on leur apporte de la chaleur. La réaction chimique absorbe la chaleur. La solution d'amine relâche le gaz acide à une température de 100°C et au dessus.

Le rebouilleur est en liaison avec le fond de la colonne de régénération apportant de la chaleur dans celle-ci. Une partie de l'amine pauvre passe au travers des rebouilleurs ou elle est chauffée à une haute température. De l'eau de reflux est aussi vaporisée, c'est ce qui explique pour beaucoup la puissance importante du rebouilleur qui, non seulement doit fournir la chaleur de réaction d'absorption mais aussi la chaleur de vaporisation de cette eau.

Cette amine pauvre retourne dans la colonne sous forme de vapeur. Cette vapeur remonte la colonne et se charge en H_2S et CO_2.

Elle se condense au fur et à mesure de sa remontée sur les plateaux au contact de l'amine plus froide. De l'eau de reflux se condense aussi pendant cette remontée.

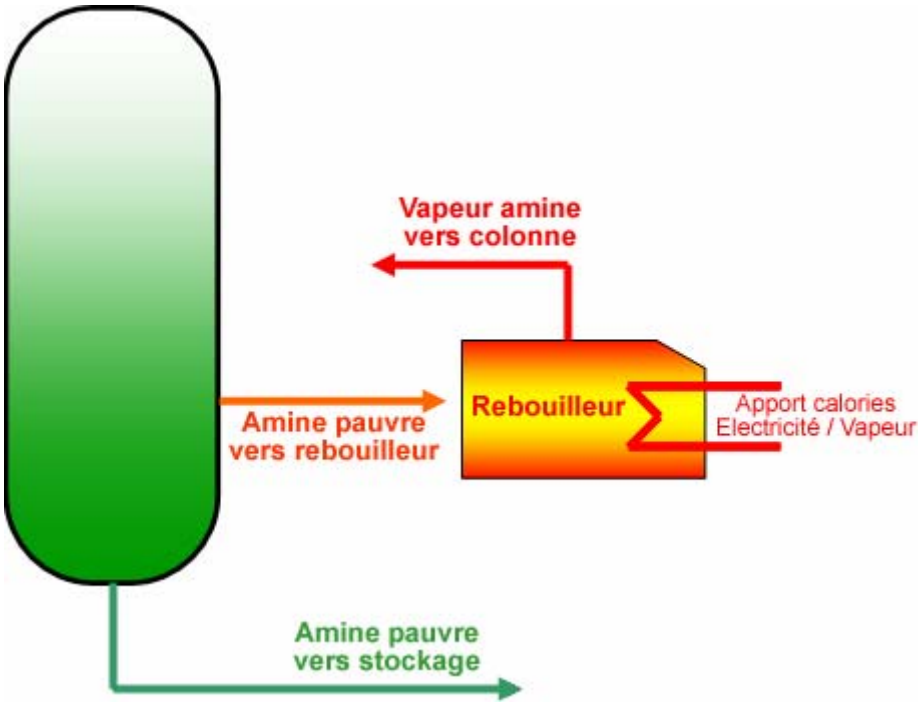


Figure 12: Principe du rebouilleur

3.3.5. Condenseur de tête et ballon de reflux

Le gaz acide est entraîné en haut de la colonne par les vapeurs d'amine. Les vapeurs sont refroidies dans le condenseur de tête. Les gaz acides sont séparés des condensats dans le ballon de reflux.

Les condensats récupérés dans le ballon de reflux sont renvoyés dans le haut de la colonne. Ce reflux froid condense les vapeurs d'amine chaude dans les vapeurs de gaz à l'intérieur de la colonne. Ceci pour éviter les entraînements d'amine dans les effluents en tête de colonne (perte d'amine).

Le gaz acide sort du ballon de reflux vers des unités de traitement soit pour être brûlé à la torche.

3.3.6. Les échangeurs

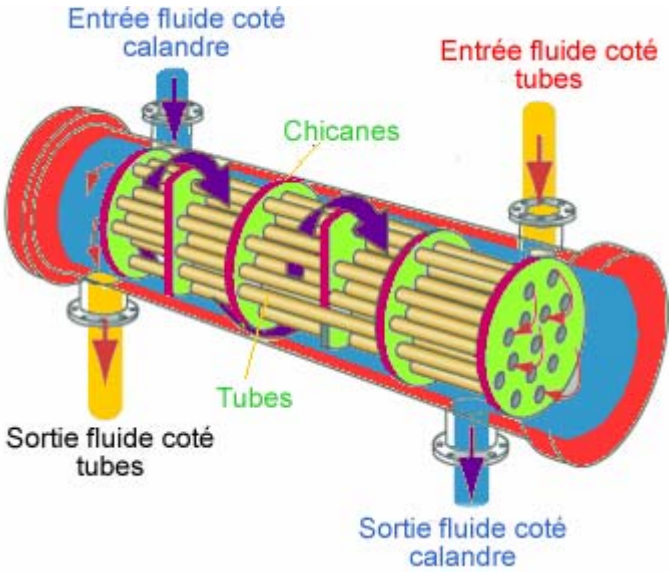


Figure 13: Principe de l'échangeur

Le schéma de principe ci-dessous représente un échangeur pour lequel le fluide, qui passe côté tube, pénètre dans la boîte de distribution par la tubulure inférieure. Une plaque de séparation de passe force son passage dans les tubes du faisceau.

A l'autre extrémité du faisceau, le fluide est dirigé dans les tubes au-dessus de la plaque de séparation de passe avant de sortir par la tubulure supérieure de la boîte de distribution.

3.3.7. Pompes de recirculation d'amine et réfrigérant

La solution d'amine pauvre circule depuis le fond de la colonne de régénération au travers des pompes de recirculation. Le flux principal (env. 90% de la solution d'amine pauvre) retourne dans la colonne d'absorption en passant par l'échangeur de tête

Le réfrigérant (échangeur de tête) réduit la température de l'amine avant son entrée dans la colonne d'absorption.

3.3.8. Filtres d'amine

Les filtres nettoient l'amine pauvre avant de la renvoyer dans la colonne d'absorption. L'amine chargée d'impuretés passe au travers d'un filtre à cartouche (filtrage des particules solides- génératrices de moussage- > 50 microns) et d'un filtre à charbon actif (extraction des HC). Une périodicité de réfection de la filtration est définie en fonction des analyses de l'amine.

Pour prévenir les moussages, une injection de produit à base de silicones est faite dans l'absorbeur

3.3.9. Reclaimer amine

(Seulement pour MEA avec eau non inhibé « formation de sels »)

Dans la solution d'amine qui circule dans le système des composés de sel se forment. Le « reclaimer » d'amine retire ces indésirables composés de sel de la solution d'amine.

L'amine « reclaimer » est du type rebouilleur (échangeur de chaleur). Il vaporise l'amine solution, la chaleur ainsi appliquée renverse la réaction chimique qui cause la formation de ces composés de sel.

Les impuretés chimiques ne peuvent pas bouillir. Elles sont collectées dans le fond du reclaimer. Après un certain temps le reclaimer est mis hors service et les impuretés sont enlevées.

Approximativement 10 % de la solution d'amine qui circule dans les filtres est recyclée ans le reclaimer. Ce qui donne à peu près 1% du total du débit d'amine.

3.3.10. Appoint d'amine

Une partie de l'amine est perdue durant le process (entraînement dans le gaz, évaporation etc…) et un appoint est nécessaire depuis le tank de stockage.

3.3.11. Appoint d'eau

Les pertes en eau sont permanentes. La vapeur d'eau sature le gaz traité, le gaz du ballon de flash ainsi que le courant de gaz acides sortie régénérateur. Un appoint est donc aussi primordial.

4. LES DIFFERENTS EQUIPEMENTS

4.1. LES INTERNES D'UNE COLONNE D'ABSORPTION

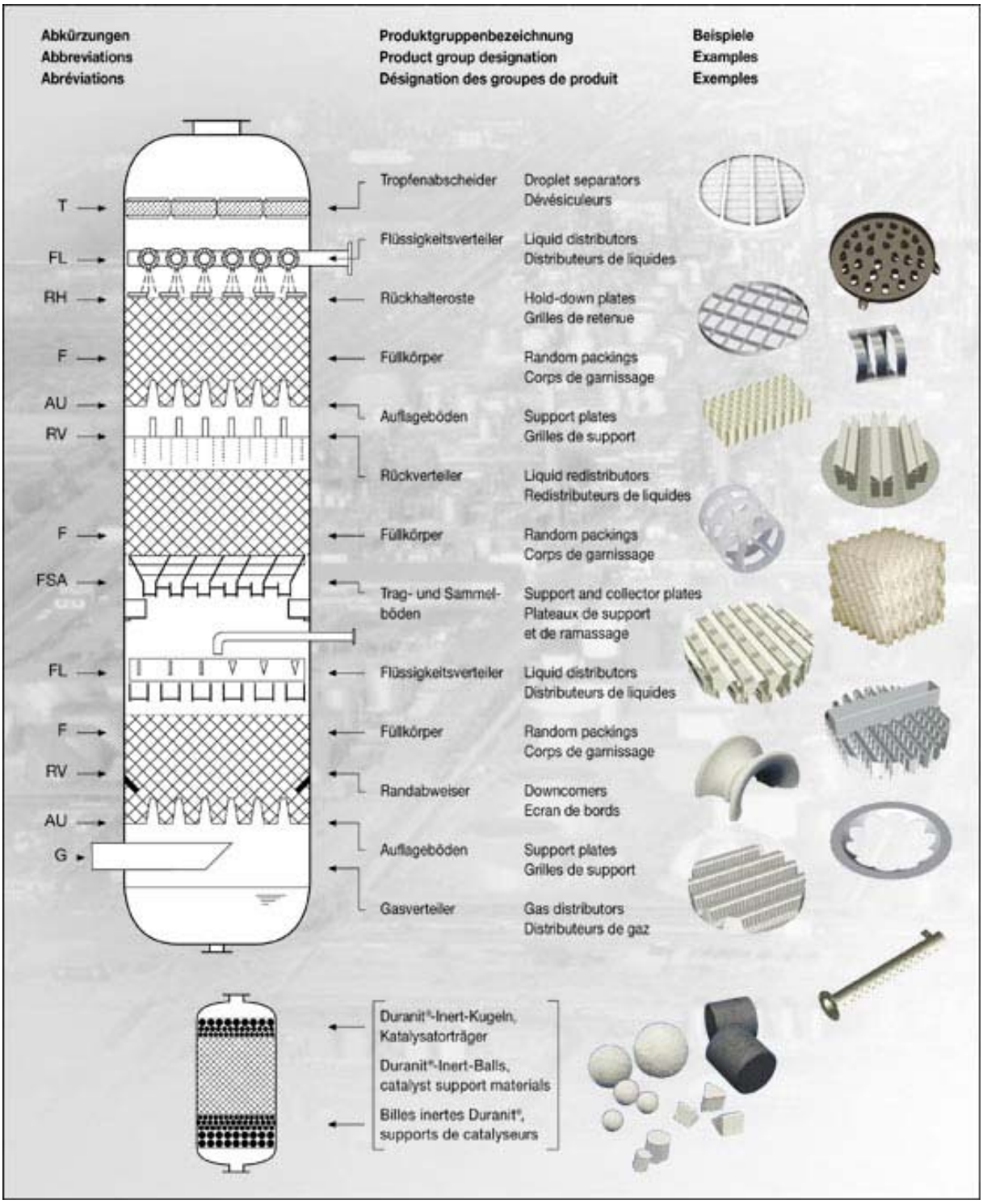


Figure 14: Les internes d'une colonne d'absorption

Figure 15: Garnissage d'une colonne

4.2. LES FONCTIONS DES DIFFERENTS EQUIPEMENTS

4.2.1. Filtre gaz brut entrée unité

But :

- Enlever les hydrocarbones liquides et les fines particules solides entraînées dans le gaz brut (ceci pouvant entraîner des moussages de la solution d'amine dans le process)

4.2.2. Colonne contacteur amine (colonne absorption)

But :

- Mettre en contact l'amine pauvre (régénérée) avec le gaz brut
- Tout le gaz acide doit être absorbé par la solution d'amine
- Que le gaz en tête de colonne soit propre (moins de 16 ppm H^2S)

4.2.3. Dispositif d'arrêt d'entraînement liquide

But :

- Empêcher les entraînements de liquide dans le gaz désulfuré en tête de colonne (Perte d'amine)

4.2.4. Ballon de flash amine riche

But :

- Séparer les hydrocarbones et les vapeurs de gaz brut de l'amine riche par une baisse de pression et de vitesse de l'amine riche (flash – les vapeurs se séparent et sortent par le haut du ballon, l'amine riche sort par le fond du ballon).

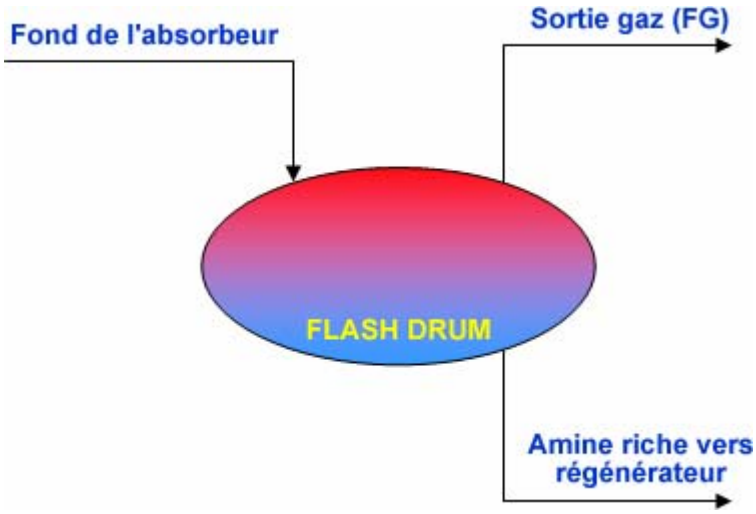


Figure 16: Flash Drum

4.2.5. Filtre d'amine

But :

- Enlever les impuretés de la solution d'amine pauvre. Ces impuretés peuvent provoquer des moussages qui peuvent provoquer des damages sur les équipements. La solution est de passer au travers d'un filtre mécanique et ensuite d'un filtre à carbone.

4.2.6. Filtre mécanique

But :

- enlever les saletés et les autres parties solides de la solution d'amine

4.2.7. Filtre charbon (avec charbon actif)

But :

- Enlever l'entraînement hydrocarbone de la solution d'amine. Il le fait en passant au travers du charbon actif (charbon actif est du charbon qui a été traité pour augmenter sa surface de contact, il y a donc plus de surface de contact avec les hydrocarbones et il est plus facile d'enlever les hydrocarbones)

4.2.8. Colonne de régénération

But :

- Permettre la mise en contact de la solution d'amine riche avec les vapeurs d'amine arrivant des rebouilleurs.

La vapeur d'amine :

- augmente la température de l'amine riche
- enlève le gaz acide de la solution d'amine (strip gas)
- monte le gaz acide vers le sommet de la colonne. (le gaz acide chaud quitte la colonne sous forme de vapeur)

L'amine strippée sort du fond de colonne sous forme amine pauvre

4.2.9. Le condenseur de reflux et le ballon de reflux

Le gaz acide chaud en tête de colonne de régénération va dans le ballon de reflux en passant au travers d'un condenseur de tête (condenseur de tête)

Les fluides sont séparées entre liquide et gaz dans ce ballon de reflux et sont renvoyés via une pompe dans la colonne de régénération.

Le gaz acide sortie de colonne va vers un process traitement de gaz acide ou vers la torche.

4.2.10. Rebouilleurs

Il apporte la chaleur nécessaire pour faire évaporer une partie de l'eau contenue dans la solution d'amine. Cette vapeur est utilisée comme vapeur de stripping
On utilise de la vapeur basse pression (4-5 bars) pour la régénération de la solution riche dans la plupart des procédés, et en particulier, ceux utilisant des solutions d'amine.

4.2.11. Régénérateur (reclaimer) d'amine Procédé à la MEA

Il prend une petite quantité d'amine pauvre et la purifie en augmentant sa température.

Quand tout le liquide est changé en vapeur il retourne dans la colonne de régénération. Tous les solides restent dans le ballon.

4.2.12. Pompe de recirculation d'amine pauvre

Elle véhicule l'amine pauvre du tank de stockage jusqu'à la colonne d'absorption

4.2.13. Aéroréfrigerant d'amine pauvre

Ils permettent de contrôler la température d'amine plus froide que la température du gaz brut quand il entre dans la colonne d'absorption.

A cette température :

- l'amine pauvre absorbe le gaz acide
- les hydrocarbones ne sont pas condensés ou absorbés par la solution

Si l'amine est trop chaude elle n'absorbera pas le gaz acide

Si l'amine est trop froide elle absorbera les hydrocarbones

4.3. LES PLATEAUX D'ABSORPTION

4.3.1. Plateaux à calottes ou à cloches

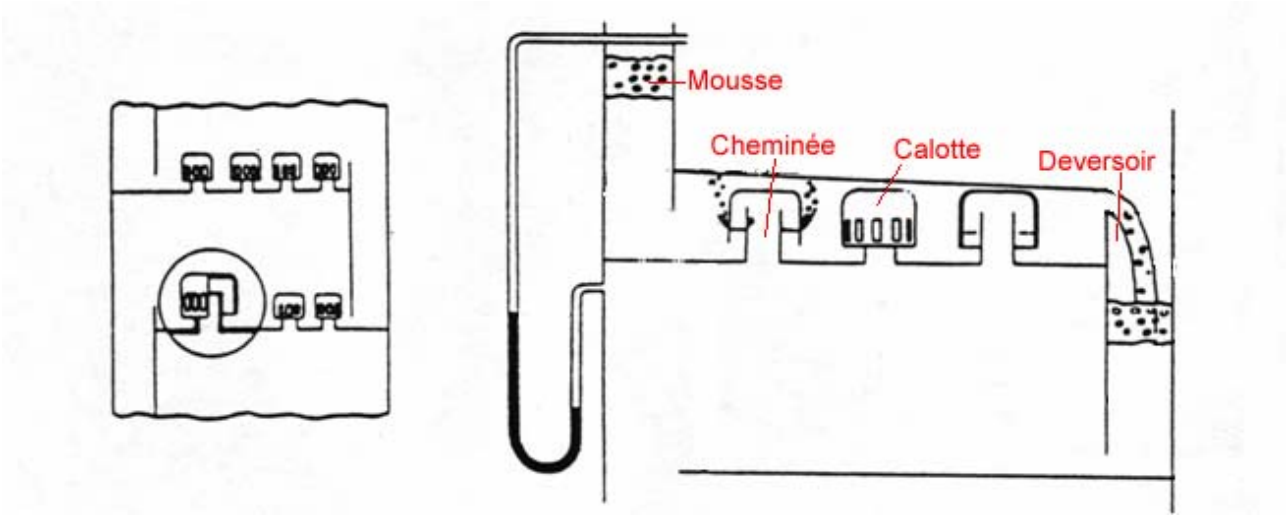


Figure 17: Plateaux à calottes ou à cloches

Les calottes sont en acier embouti.

4.3.2. Plateaux à clapets rectangulaires

Il existe 2 modèles de « barrettes » tarées différemment.

Un ergot permet de laisser une fuite de haut en bas pour l'évacuation du liquide.

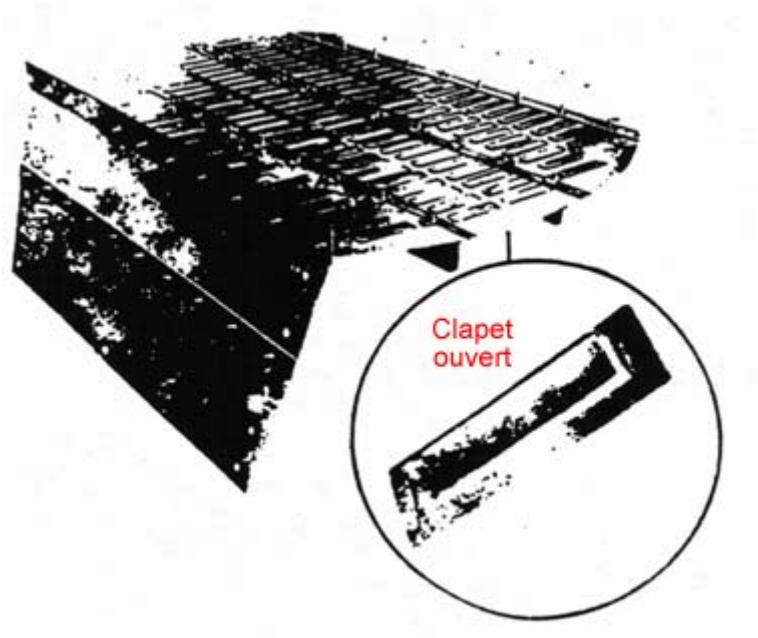


Figure 18: Plateaux à clapets rectangulaires

4.3.3. Plateaux KITTEL

Constitué d'une trame de matériel déployé acier inox d'une épaisseur de 1,5 mm et maille de 4 mm de forme polygonale avec plateaux pairs et impairs distribués autour d'un mât central dans la colonne.

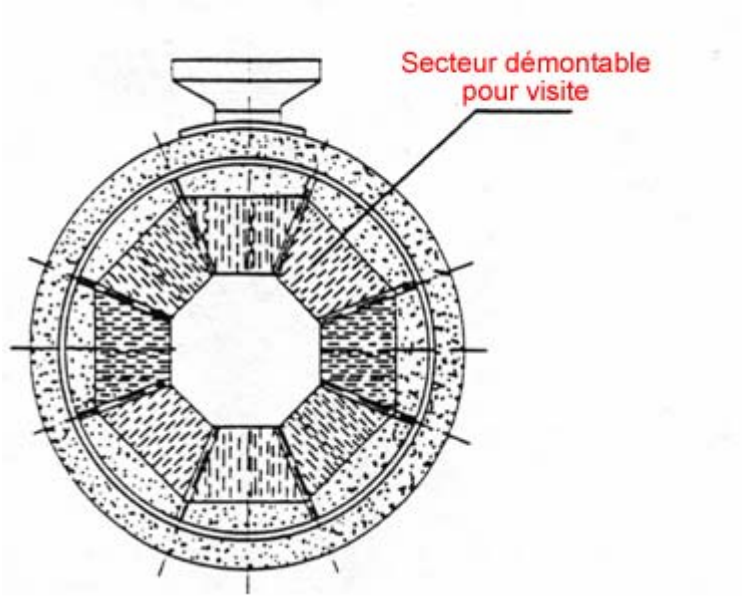
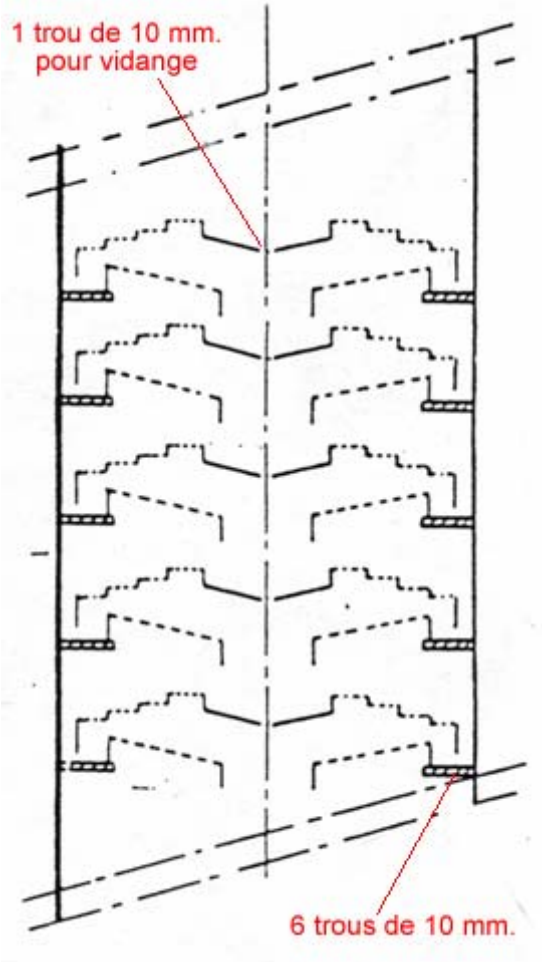


Figure 19: Plateau KITTEL

4.3.4. Plateaux Step-tray



Plateau en tôle perforée en acier inox de 2 mm d'épaisseur trous de 3 mm de diamètre au pas de 6.

L'originalité du système tient à la disposition des plateaux dans la colonne.

L'efficacité du plateau est moins bonne que sur les autres plateaux dans le cas où l'on sort du cadre des débits habituels.

Figure 20: Plateau Step-tray

4.3.5. Plateaux à clapets circulaires

4.3.5.1. Modèle V1

Clapet pour usage général et peu onéreux. Les 3 pattes solidaires du clapet, coulissent librement dans l'orifice du plateau.

Des ergots rabattus empêchent le clapet de coller au plateau.

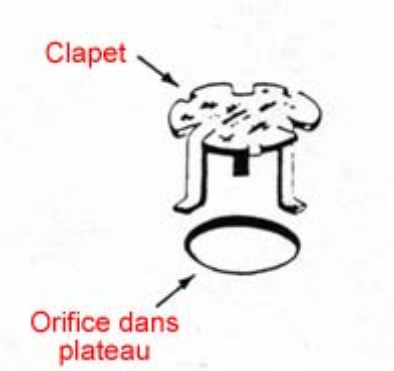
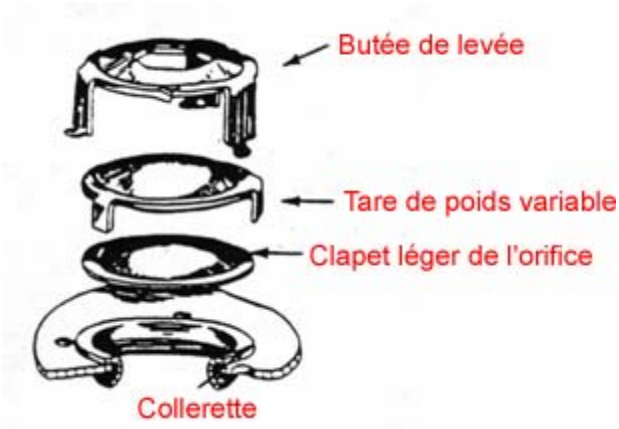


Figure 21: Plateau à clapets circulaires - Modèle V1

4.3.5.2. Modèle A1-BALLAST



L'orifice, muni ou non d'une collerette sertie au plateau est ouvert par un clapet léger au-dessus duquel un autre clapet de poids variable joue le rôle de tare.

L'ensemble est mobile dans une cage qui sert de guide et de butée de levée. L'ouverture se fait en deux étapes selon le débit de gaz traité.

Figure 22: Plateau à clapets circulaires - Modèle A1-BALLAST

4.3.6. Plateaux à garnissages Sulzer

Type de garnissage utilisé dans un large domaine d'applications.

Adapté aux charges liquides faibles jusqu'à très élevées.

Diamètre le plus grand fourni jusqu'à présent: 12 m

Charge liquide de 0.2 jusqu'à plus de 300m^3/m^2h

Garnissage Sulzer de type Mellapak 250Y.

Exécution standard en acier inoxydable.

Figure 23: Plateau Sulzer Mellapak

4.4. LES EQUIPEMENTS DE SECURITE

Clapet de sécurité fond absorbeur

Toutes les colonnes d'absorption des unités de désulfuration en très haute pression (env. 70 bars) sont équipées d'un clapet à flotteur dont le rôle est d'obturer la conduite de sortie fond C201 en cas de niveau très bas.

4.5. LES ANALYSEURS

Détecteur H_2S

Le détecteur d'H_2S permet de déceler la présence anormale de gaz toxique. Plusieurs appareils sont disposés à des endroits « sensibles » des unités de désulfuration, afin de prévenir la salle de contrôle d'une éventuelle fuite d'H_2S.

Explosimètre

Conçu pour mesurer et afficher des concentrations de gaz ou vapeurs combustibles sur une échelle de 0 à 100% LIE (Limite Inférieure d'Explosivité).

Le chromatographe VISTA 3100

Le chromatographe analyse le gaz acide riche. Ceci afin de régler l'unité de manière à obtenir une concentration en H_2S de 75%.

Le sulfurimètre

Mesure continue, rapide et précise, de la teneur en H_2S de la DEA ou MDEA après régénération.

Le Monocolor

Le monocolor est employé, pour contrôler la quantité d'H_2S dans le gaz désulfuré avant le lavage à la soude et après le lavage à la soude.

Analyseur de CO_2

Mesure en continu la teneur en CO_2 dans le gaz lavé avant le lavage à la soude.

Le PH mètre

Un PH mètre à la sortie eaux de réfrigération des échangeurs mesure le PH et permet de détecter une fuite dans les réfrigérants.

5. REPRESENTATION ET DONNEES

5.1. REPRESENTATION SUR PFD

Figure 24: Exemple d'un PFD

6. LA DESACIDIFICATION ET LE PROCESS

6.1. LOCALISATION ET CRITICITE

L'unité de désacidification se situe dans la partie traitement gaz.

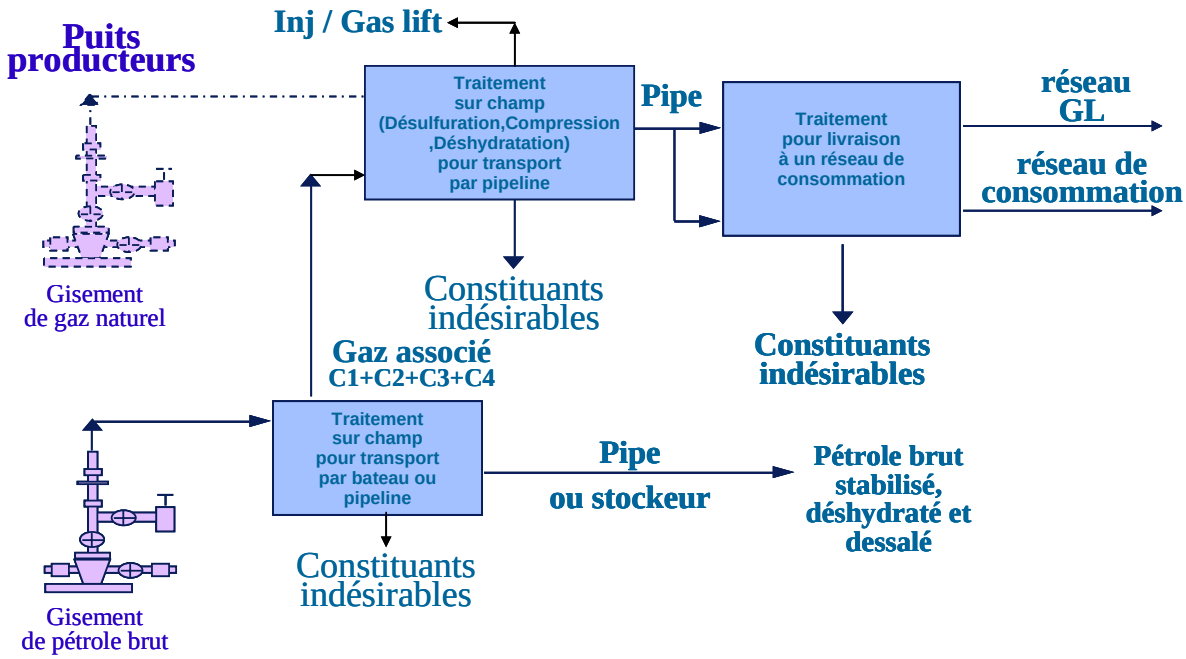


Figure 25: Localisation de la désacidification dans le process

Comme nous avons pu le voir précédemment, le rôle d'une unité de désulfuration sert à extraire tout ou partie des gaz acides (CO2 et /ou H2S) qu'il contient pour satisfaire des specifications, qu'elles soient d'ordre commercial ou de procédé.

Si cette fonction s'arrête il est facilement compréhensible que cela va engendrer de sérieux problèmes en ce qui concerne la qualités des spécifications du gaz délivré en aval de l'unité.

L'installation d'une unité de secours en parallèlle n'étant pas envisageable (coût, encombrement), on peut donc dire que ce type d'unité est à haute criticité pour le process.

7. PARAMETRES DE FONCTIONNEMENT

7.1. NORMAL OPERATING

7.1.1. Importance des paramètres d'une unité de désacidification

Les paramètres de fonctionnement d'une unité de désulfuration en normal operating sont contrôlés par les équipements de régulation de chaque équipement.

L'exploitation des différents équipements de l'unité consiste à leur faire assurer le plus longtemps possible un fonctionnement aux paramètres désirés.

Les paramètres de désulfuration, pression, température et niveau permettent de satisfaire à la spécification de teneur en H_2S / CO_2.

- La pression

  La pression de désulfuration dans l'absorbeur est dépendante de la pression du gaz à traiter. Les pressions du ballon de flash, de la colonne de régénération et du rebouilleur ont été fixées par le procédé, c 'est un paramètre d 'optimisation de la régénération.

- La température

  C'est aussi un paramètre essentiel au fonctionnement.

- Le niveau

  Lui seul garanti le temps de séjour des liquides.

Avec une unité en service normal les contrôles suivants devraient être faits.

- Observer les variations de niveau, de pression, de température et des instruments de contrôle de flux pour voir si ces derniers contrôlent bien dans les gammes désirables appropriées.

- Le diaphragme de positionnement des vannes de contrôle doit fonctionner. Pour cela l'opérateur, en liaison avec la salle de contrôle, et selon les possibilités du site, devra de temps en temps, s'assurer en effectuant une manœuvre d'ouverture ou de fermeture complète sans restriction.

- Les niveaux à vue devront être drainés et nettoyés de temps en temps pour les lectures fausses.

Paramètres typiques d'une unité de désulfuration :

- Absorbeur :
  - Pression du gaz à traiter
- Ballon de flash :
  - entre 5 et 15 bar(a)
- Colonne de régénération :
  - 1.5 / 1.8 bar(a)
- Rebouilleur :
  - entre 115 et 130 deg C

7.2. SECU OPERATING

7.2.1. Alarmes et sécurités

- Deux niveaux de protection sont assurés par des capteurs différents
- Les capteurs et vannes assurant une fonction sécurité sont distincts des organes de contrôle du procédé
- Les vannes pour l'arrêt sont distinctes
- Les systèmes de sécurité peuvent être testés sans arrêt de production
- Il existe un système de protection pour les surpressions / dépressions
- Le système de décompression est connecté à la torche ou à un évent
- Les soupapes ne sont pas isolables sauf par vannes couplées (type interlock) ou par vanne cadenassée en position ouverte

7.2.2. Les barrières de sécurité

Les barres de sécurité permettent le déclenchement de tout ou partie d'une unité en fonction du niveau de la sécurité de déclenchement.

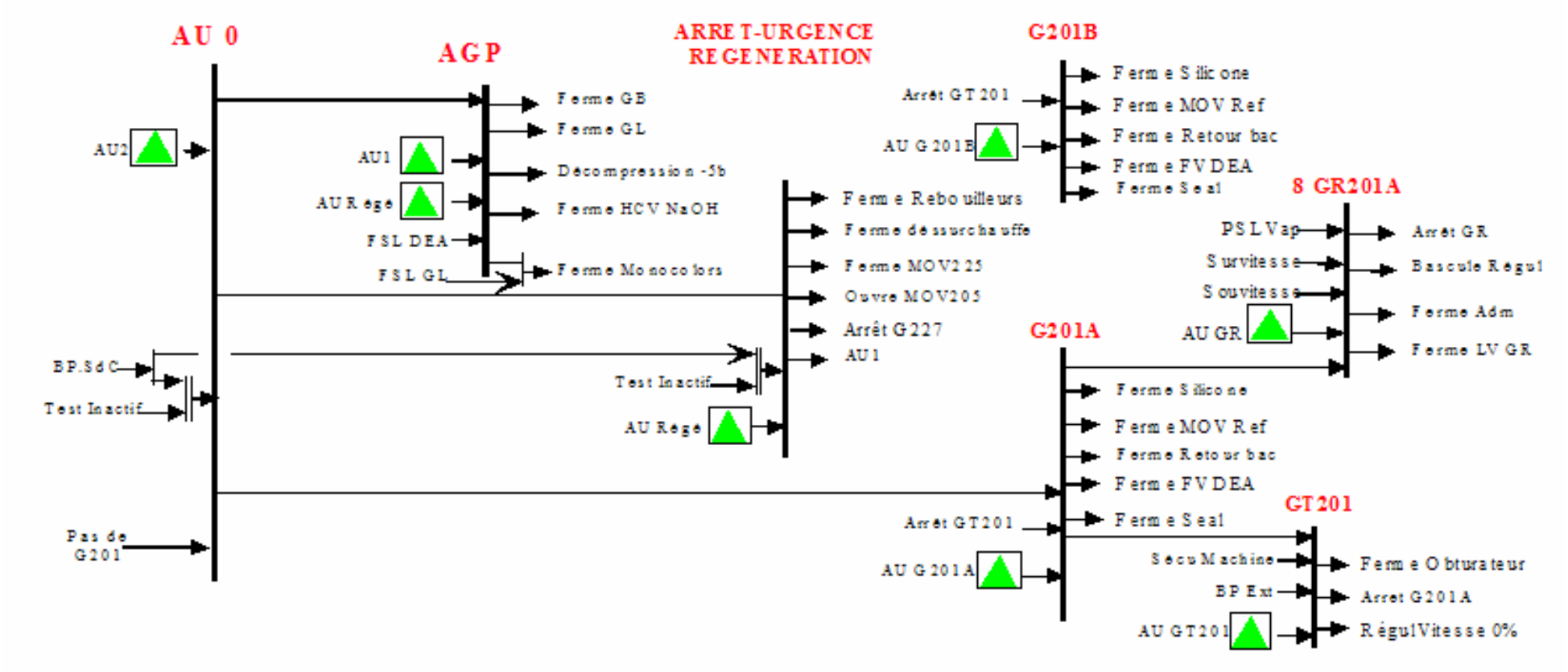


Figure 26: Exemple typique des barrières de sécurité (unité FW Lacq)

8. CONDUITE DE LA DESACIDIFICATION

8.1. DEMARRAGE DE L'UNITE

Avant l'ouverture des puits et la mise en service de la séparation, l'unité de désacidification doit être en service.

- La procédure de démarrage de cette unité sur chaque site fait l'objet d'une procédure OPERGUID particulière (format d'écriture des procédures)
- Pour la mise en circulation de la solution d'amine l'opérateur est en charge :
- Du contrôle de la mise en disponibilité de l'installation.
- Du contrôle visuel de toutes les vannes manuelles
- Du contrôle de la position en auto des vannes automatiques
- Du line-up du circuit d'amine

  → de la colonne absorption
  → ballon de flash
  → colonne de régénération
  → rebouilleur
  → retour sur le bac de stockage

La même opération doit être effectuée sur les différents réseaux de gaz en particulier en batterie limite (entrée sortie de l'unité) .

Une fois que le line-up est effectué, la circulation de l'amine peut être lancée vers l'absorbeur par la pompe de charge. Dès que le niveau est correct la circulation d'amine se poursuit au travers du ballon de flash, vers la colonne de régénération et le tank de stockage

Lors que la circulation est effective on pourra mettre en service les rebouilleurs pour pouvoir atteindre une température de fond de colonne. A partir de cet état, et dès que la chaîne de séparation est démarrée, on peut alors ouvrir les vannes de gaz sur l'entrée et sur la sortie de l'unité (il est souvent recommandé de torcher le gaz en sortie d'unité tant que la/les spécification(s) n'est pas atteinte).

Points clés

- Mise sous pression de l'unité de désacidification avant la mise en circulation : pour ce faire, regonfler l'unité soit depuis le pipe expédition, soit celui d'injection ou le gisement

- L'injection des produits chimiques (rappel : le silicone évite les moussages lors de l'absorption du gaz brut par la solution d'amine).

8.2. MISE A DISPOSITION

Suivant les différentes mises à dispositions nécessaires de l'unité, il ne faut jamais oublier que le gaz acide est très nocif.

Aussi avant toute intervention pour une ouverture d'appareil ou de dépose de vanne, filtres, lignes etc. un dégazage + inertage (azote) doit être effectué

Nota : Il y a un risque d'inflammation des dépôts de sulfure lors de l'ouverture des trous d'homme sur une capacité due souvent à la température et au mélange avec l'oxygène. Prévoir un arrosage permanent à l'eau des parois internes de la colonne.

Rappel :

Lorsqu'il est présent à de fortes concentrations, l'Hydrogène Sulfuré (H_2S) paralyse les nerfs olfactifs, ce qui le rend indétectable et d'autant plus dangereux.

L'H_2S peut ainsi être à l'origine de graves troubles oculaires, respiratoires, voire cérébraux. Une exposition de courte durée à de fortes concentrations d'H_2S (de l'ordre de 500 à 1000 ppm) entraîne rapidement une paralysie respiratoire pouvant conduire à la mort

Effets néfastes sur la santé

H_2S (en ppm)	EFFETS
0.002 -0.2	SEUIL OLFACTIF
3 – 5	ODEUR FORTE
10	LIMITE OPERATIONNELLE D' EXPOSITION
10 – 50	IRRITATION OCULAIRE
50 – 100	TROUBLES OCULAIRES GRAVES
250	PERTE DE L'ODORAT
300 – 500	TROUBLES RESPIRATOIRES GRAVES - DANGER MORTEL
500 – 1000	TROUBLES GRAVES DU SYSTEME NERVEUX CENTRAL, PARALYSIE RESPIRATOIRE
1000	MORT IMMEDIATE

Table 6: Les effets de l'H_2S

8.3. LA CORROSION

8.3.1. L'origine de la corrosion dans les unités de désacidification

Le matériel utilisé dans les unités de désulfuration (colonnes de régénération, vannes automatiques, tuyauteries, etc.) subit des détériorations souvent très importantes provoquées par des agents corrosifs présents dans le gaz brut (H_2S, CO_2, mercaptans, etc.).

En outre, d'autres facteurs concourent à activer la corrosion sur les unités :

- augmentation de la concentration de la solution d'amine (>400 g/l) ;
- introduction accidentelle à la suite d'arrêt d'unités, d'eau non traitée (eau incendie) contenant des sels acides et minéraux, de l'oxygène, des algues et des bactéries ;
- formation (à la suite du vieillissement de la solution) d'acides aminés contenus dans les résidus de MDEA ;
- « battage » des tubes dans les échangeurs, les rebouilleurs, à-coups de fonctionnement, élévation des températures (principal facteur d'accélération de la corrosion).

La corrosion est activée et complétée dans les unités de désulfuration par l'érosion due à une vitesse excessive du fluide dans les tuyauteries et les vannes automatiques dans lesquelles se produit une détente importante (fond absorbeur, fond ballon de flash).

8.3.2. Points sensibles à la corrosion

C'est sur le matériel exposé à la circulation de MDEA chaude que l'on trouve les plus graves atteintes de la corrosion.

- fond absorbeur, vanne de détente, (érosion/corrosion) ;
- vanne automatique (formation de calcite/corrosion) ;
- échangeurs amine/amine (des faisceaux et des vannes inox doivent être montés) ;
- rebouilleurs (faisceaux et calandre) ;
- colonnes de régénération (partie supérieure) ;
- lignes de circulation

8.3.3. Moyens pour combattre la corrosion

- Éliminer la corrosion électrochimique par des protections cathodiques.
- Contrôler le bon état des protections installées.
- Veiller à ce que les tresses soient remises en place lors des travaux sur les échangeurs.
- Éviter l'introduction d'air dans la MDEA :
  - au stockage ;
  - en utilisant uniquement l'eau déminéralisée pour la dilution pendant la réfection des filtres.
- Maintenir la température d'entrée MDEA dans l'absorbeur à une valeur raisonnable, compatible avec la fréquence des engorgements
- Éviter les engorgements fréquents (si possible) en surveillant étroitement l'injection de silicones, la stabilité de l'unité étant probablement l'une des mesures parmi les plus efficaces pour limiter la corrosion.
- Faire fonctionner les colonnes de régénération à une pression la plus basse possible.
- Maintenir une teneur H_2S dans la DEA régénéré < 1,2 g/l tout en conservant un taux de rebouillage qui ne soit pas excessif.
- Maintenir la concentration de l'amine > 380g/l.

9. TROUBLESHOOTING

9.1. SI, POURQUOI ? ALORS !

9.1.1. ENGORGEMENT COLONNE D'ABSORPTION

Si la différentielle de pression (différence de pression entre le haut et le bas de la colonne) augmente on peut penser que l'on a un début d'engorgement.

Ce qui signifie que le niveau d'amine sur les plateaux de la colonne augmente.

Pour remédier à ce problème il faut contrôler l'injection de silicone et peut être l'augmenter.

9.1.2. CONCENTRATION DE LA SOLUTION D'AMINE

Le suivi de la concentration de la solution d'amine permet de déterminer si un rebouilleur ou un échangeur sont fuyard.

Si on a un passage depuis la vapeur du rebouilleur ou l'eau d'un échangeur la concentration d'amine dans la solution diminue, le premier indice est la montée de niveau dans le bac tampon de stockage.

10. GLOSSAIRE

11. SOMMAIRE DES FIGURES

Figure 1: Schéma d'une unité de désacidification classique....5
Figure 2: Unité de désacidification....7
Figure 3: Exemple de spécifications de gaz commercial....9
Figure 4: Schéma de principe de la désacidification à l'amine....14
Figure 5: Colonne d'absorption « contacteur »....15
Figure 6: Colonne de régénération....16
Figure 7: Système à membrane....17
Figure 8: Schéma de principe d'une unité de désacidification FD....18
Figure 9: Colonne d'absorption....19
Figure 10: Principe de fonctionnement du contacteur d'amine....19
Figure 11: Principe de la régénération d'amine....21
Figure 12: Principe du rebouilleur....22
Figure 13: Principe de l'échangeur....23
Figure 14: Les internes d'une colonne d'absorption....26
Figure 15: Garnissage d'une colonne....27
Figure 16: Flash Drum....28
Figure 17: Plateaux à calottes ou à cloches....31
Figure 18: Plateaux à clapets rectangulaires....31
Figure 19: Plateau KITTEL....32
Figure 20: Plateau Step-tray....32
Figure 21: Plateau à clapets circulaires - Modèle V1....33
Figure 22: Plateau à clapets circulaires - Modèle A1-BALLAST....33
Figure 23: Plateau Sulzer Mellapak....33
Figure 24: Exemple d'un PFD....36
Figure 25: Localisation de la désacidification dans le process....37
Figure 26: Exemple typique des barrières de sécurité (unité FW Lacq)....41

12. SOMMAIRE DES TABLES

Table 1: Quelques termes utilisés dans la désacidification.....6
Table 2: Absorption des impuretés du gaz à traiter - solvants chimiques.....11
Table 3: Absorption des impuretés du gaz à traiter - solvants physiques.....11
Table 4: Absorption des impuretés du gaz à traiter - conversions directe.....12
Table 5: Absorption des impuretés du gaz à traiter - lit solide.....12
Table 6: Les effets de l'H_2S.....44